

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-086257

(43)Date of publication of application : 18.03.1992

(51)Int.Cl.

B32B 27/08
B32B 1/08
B32B 27/34
B32B 27/36
C08F299/02
C08L 67/06
C08L 77/06

(21)Application number : 02-202883

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 30.07.1990

(72)Inventor : NISHIDA TAKASHI
MORI KEIJI
FUKUDA KOJI

(54) LAMINATE STRUCTURE TUBULAR BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare resin of low transmission of chlorofluoro carbon and of superior resistance to chemicals, resistance to heat and resistance to hot oil by making an inner layer of a tubular body composed of a resin composition comprising metaxylylene containing polyamide resin and a specified modified polyester elastomer and having an outer layer composed of a composition comprising polyester elastomer.

CONSTITUTION: At least one layer of an inner layer is composed of a polymer containing a constitution unit composed of α , ω -aliphatic carboxylic acid with 4-10C xylene diamine composed mainly of metaxylylene diamine at the ratio of 70% or more in the molecule. The inner layer is composed of a resin composition containing modified polyester elastomer prepared by reacting polyamide resin containing metaxylylene, unsaturated carboxylic acid and/or unsaturated carboxylic acid derivative with polyester elastomer. The resin composition is manufactured by using (A) metaxylylene containing polyamide resin and (B) modified polyester elastomer in the range of (A)/(B) 95/5-5/95 in the weight ratio and mixing under heating. Also at least one layer of an outer layer is formed with a composition containing polyester elastomer.

⑫ 公開特許公報(A)

平4-86257

⑤Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成4年(1992)3月18日

B 32 B 27/08
1/08
27/34
27/36
C 08 F 299/02
C 08 L 67/06
77/06

Z
MRU
MSJ
LQU

7258-4F
6617-4F
7016-4F
6917-4J
8933-4J
9053-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑭発明の名称 積層構造管状体

⑰特 願 平2-202883

⑱出 願 平2(1990)7月30日

⑲発 明 者 西 田 孝 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合
研究所内
⑲発 明 者 森 啓 治 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合
研究所内
⑲発 明 者 福 田 紘 二 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合
研究所内
⑲出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
⑲代 理 人 弁理士 安達 光雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 積層構造管状体

2. 特許請求の範囲

1. 管状体の内層の少なくとも一層を(A)メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂、及び(B)不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸誘導体とポリエステルエラストマーとを反応させて得られる変性ポリエステルエラストマーを含有する樹脂組成物で構成し、外層の少なくとも一層をポリエステルエラストマーを含有する組成物で構成したことを特徴とする積層構造管状体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はフロンガスの透過性が小さく、耐油性、耐熱性、成形性に優れかつ柔軟性を有するポリアミド樹脂系の積層構造管状体特に自動車のエアコン用または電気冷蔵庫、家庭用及び業務用エアコンの冷媒であるフロンガス用のチューブ、自動車の燃料用あるいはガソリン、クラッチオイル等の耐油性のチューブに最適な上記優

(1)

れた性質を有するポリアミド樹脂系の積層構造管状体に関する。

(従来の技術)

ポリアミド樹脂は一般に耐薬品性および耐油性に優れており、特にフロンガスやガソリンの透過性が非常に低いという特徴を有する。そのため、高圧ホース用チューブ、自動車用燃料チューブ、エアブレーキ配管用チューブなど、特に高信頼度が要求される用途に用いられている。しかしながら、ポリアミド樹脂は柔軟性に乏しいため加工・組立が難しい。これらの操作を容易にするためポリアミド樹脂に可塑剤を加えて柔軟性を与える試みがなされている。しかし、可塑剤を加えたポリアミド樹脂は高温条件下で長時間使用すると可塑剤が流出し柔軟性が失われるという欠点がある。さらに、ナイロン12、ポリアミドエラストマー類をはじめとする各種ポリアミド樹脂は他のエンジニアリングプラスチックに比べて非常に高価である。そのため、例えば、カーエアコンのフロンガス用

(2)

チューブとしては、柔軟性に富み、比較的耐フロンガス性を有するニトリルゴムを中心とするゴム材料が使用されている。

ところで、最近、環境保護の立場からオゾン層を破壊するフロンガスの使用が規制されつつある。特にフロン 12 (CCl_2F_2) のオゾン層に対する影響が大きいため、フロン 12 よりも蒸気圧が高く、オゾン層に対する影響が少ないフロン 22 (CHClF_2) を使用するように変わりつつある。しかし、上記ニトリルゴムはフロン 22 により膨潤を起し、使用できないことが明らかとなった。

従つてフロン 22 に対して安定であり、バリア性を有し、耐薬品性、耐熱性、耐油性に優れ、しかも加工の容易な柔軟性を有する樹脂からなるチューブの如き管状体は得られていないのが現状である。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、上記従来の課題を解決するものであり、その目的とするところは、フロンガスの

(3)

基含有ポリアミド樹脂と(B)変性ポリエステルエラストマーとを重量比で(A)/(B) 95/5~5/95 の範囲で使用し、加熱下に混合することによつて得られる。

本発明の積層構造管状体の少なくとも一つの内層を構成する樹脂組成物に含有されるメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂(A)とは、メタキシリレンジアミンを主成分とするキシリレンジアミンと炭素数 4 から 10 の α , ω -脂肪族ジカルボン酸とから生成する構成単位を、分子内に 70 モル%以上の割合で含有する重合体である。

上記メタキシリレンジアミンを主成分とするキシリレンジアミンとは、メタキシリレンジアミン単独、もしくはメタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンとの混合物であり、前記混合物においてメタキシリレンジアミンを 70 モル%以上含有する。

このようなメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂(A)としては、メタキシリレンジアミンと上

(5)

透過性が極めて低く、耐薬品性、耐熱性、および耐油性に優れ、しかも加工の容易な柔軟性を有する樹脂からなりカーエアコン等のフロン用ホースなどに使用できるチューブの如き管状体を提供することにある。本発明の他の目的は電気冷蔵庫の冷媒用チューブ、自動車の燃料用あるいはブレーキオイル用のチューブに最適である上記優れた性質を有するポリアミド樹脂系積層構造管状体を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明の積層構造管状体は内層の少なくとも一層を(A)メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂及び(B)不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸誘導体をポリエステルエラストマーと反応させて得られる変性ポリエステルエラストマーを含有する樹脂組成物で構成し、外層の少なくとも一層をポリエステルエラストマーを含有する組成物で構成されたものである。

本発明の積層構造管状体の少なくとも一つの内層を構成する樹脂組成物は(A)メタキシリレン

(4)

記脂肪族ジカルボン酸とから得られる単独重合体、メタキシリレンジアミンおよびパラキシリレンジアミンと上記脂肪族ジカルボン酸とから得られる共重合体、および所望により上記重合体の構成成分以外に少量の他の単量体が共重合した共重合体がある。

上記メタキシリレンジアミンと脂肪族ジカルボン酸とから得られる単独重合体としては、ポリメタキシリレンアジバミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスベラミドなどがある。上記メタキシリレンジアミンおよびパラキシリレンジアミンと脂肪族ジカルボン酸とから得られる共重合体としては、メタキシリレン-パラキシリレンアジバミド共重合体、メタキシリレン-パラキシリレンビベラミド共重合体、メタキシリレン-パラキシリレンアゼラミド共重合体などがある。上記他の単量体が共重合した共重合体に含まれる単量体成分としては、ヘキサメチレンジアミンのような脂肪族ジアミン、ビベラジンのような脂環式ジアミン、

(6)

パラ-ビス-(2-アミノエチル)ベンゼンのような芳香族ジアミン、テレフタル酸のような芳香族ジカルボン酸、 ϵ -カプロラクタムのようなラクタム類、 γ -アミノヘブタン酸のような ω -アミノカルボン酸、パラ-アミノメチル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸などがある。

本発明においては、メタキシレン基含有ポリアミド樹脂としては、その分子末端にアミノ基を有する重合体が好ましく、該アミノ基の含有率が、 3.5×10^{-4} 当量/g 以上の重合体が好適である。このアミノ基の含有率の上限は特に制限されず、例えば、分子末端がすべてアミノ基であるような重合体も使用できる。このような分子末端にアミノ基を有するメタキシレン基含有ポリアミドは、その製造時に、ヘキサメチレンジアミンなどのジアミン類を連鎖移動剤として適宜添加することにより容易に製造できる。

メタキシレン基含有ポリアミドは、相対粘度
(7)

レンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、p-(ρ -ヒドロキシエトキシ)安息香酸等が挙げられる。アルキレングリコールの具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、2,2-ジメチルトリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジエタノール、ベンゼンジメタノール、ベンゼンジエタノール等が挙げられる。上記の酸及びアルキレングリコールとしては、繊維形成能を有する程度の分子量のポリエステルにした場合の融点が、200℃以上になるものが適している。

上記ポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体のソフトセグメントを構成するポリエーテルは、平均分子量が500~5000程度のポリオキシアルキレングリコールである。このポリオキシアルキレングリコールは、アルキレン基が2~9個の炭素原子を有するオキシアル

(9)

が1.5以上、好ましくは2.0~4.0である。相対粘度が1.5を下まわると非晶状態となり脆くなる。

本発明の内層を構成する樹脂組成物に含有される変性ポリエステルエラストマー(B)の製造に使用されるポリエステルエラストマーとしては、ポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体、ポリエステル型ブロック共重合体等が挙げられる。

上記ポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体は、ポリエステルのハードセグメント、ポリエーテルをソフトセグメントとし、両者が交互に繰り返して並んでいることにより、ゴム状弾性体の性質を有するブロック共重合体である。

このようなポリエステルハードセグメントを構成する酸及びアルコールは、それぞれ主として芳香族ジカルボン酸、及び炭素数2~15のアルキレングリコールである。ジカルボン酸の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、エチレンビス(p-オキシ安息香酸)、ナフタ

(8)

キレングリコールをモノマー単位とする。具体的には、ポリ(オキシエチレン)グリコール、ポリ(オキシプロピレン)グリコール、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール等が好適な例として挙げられる。ポリエーテルは、単独、ランダム共重合体、ブロック共重合体、あるいは2種以上のポリエーテルの混合物であつても良い。さらに、ポリエーテルの分子鎖中に少量の脂肪族基、芳香族基等を有していても良い。また、イオウ、窒素、リン等を有する改質ポリエーテルでもよい。

ポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体には、ポリエーテル単位が1~85重量%、好ましくは5~80重量%の割合で、そしてポリエステル単位が99~15重量%、好ましくは95~20重量%の割合で含有される。

前記ポリエステル型ブロック共重合体としては、結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類との反応によつて得られるものが挙げられる。結晶性芳香族ポリエステルとしては、エステル結

(10)

合、又はエステル結合とエーテル結合とを主として有するポリマーであつて、少なくとも一種の芳香族基を主たる繰返し単位として有し、分子末端に水酸基を有するものが挙げられる。この結晶性芳香族ポリエステルとしては、高重合度のポリマーを形成した場合の融点が150℃以上になるものが好ましい。

結晶性芳香族ポリエステルの好適な具体例は、ホモポリエステル、ポリエステルエーテル、共重合ポリエステル、共重合ポリエステルエーテル等に見いだすことができる。ホモポリエステルの例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート等が挙げられる。ポリエステルエーテルの例としては、ポリエチレンオキシベンゾエート、ポリ-p-フェニレンビスオキシエトキシテレフタレート等が挙げられる。共重合ポリエステル又は共重合ポリエステルエーテルとしては、主とし

(11)

ポリエステル型ブロック共重合体は、上記結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類とを、重量比97/3~5/95の割合で用い、共重合して得られる。好ましくはこの重量比を95/5~30/70とするのがよい。上記共重合に際しては、必要に応じて触媒を加え、加熱混合して反応進行させる。

このようにして得られるポリエステルエラストマー（ポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体及び／又はポリエステル型ブロック共重合体）は、単独で、又は2種以上混合して用いられ得る。

変性ポリエステルエラストマー(B)を得るために前記ポリエステルエラストマーと反応させる変性剤は、不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体から選ばれる。不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、エンド-ビスクロ(2,

(13)

テトラメチレンテレフタレート単位、又はエチレンテレフタレート単位を有し、更に他の共重合成分を有するポリマーが挙げられる。このような共重合成分としては、テトラメチレンテレフタレート単位、エチレンイソフタレート単位、テトラメチレンアジベート単位、エチレンアジベート単位、テトラメチレンセバケート単位、エチレンセバケート単位、1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート単位、テトラメチレン-p-オキシベンゾエート単位、エチレン-p-オキシベンゾエート単位等が例示される。共重合ポリエステル及び共重合ポリエステルエーテルは、テトラメチレンテレフタレート単位又はエチレンテレフタレート単位を60モル%以上含むことが好ましい。

ポリエステル型ブロック共重合体を形成する他方の構成成分であるラクトン類としては、 ϵ -カプロラクトンが最も好ましいが、エナントラクトン、カブリロラクトン等も用いられる。これらのラクトン類を2種以上用いてもよい。

(12)

2. 1) ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(ナジツク酸)、メチル-エンドシス-ビスクロ(2. 2. 1)ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(メチルナジツク酸)等が例示できる。不飽和カルボン酸の誘導体としては、上記の酸の酸ハライド、アミド、イミド、酸無水物、エステル等の誘導体が挙げられる。具体的には、塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエート等が例示できる。これらの中で、不飽和ジカルボン酸又は不飽和ジカルボン酸無水物が好適であり、特に、マレイン酸、ナジツク酸、又はこれらの酸無水物が好適である。

これらの変性剤は、ポリエステルエラストマーに対して約0.01~約20重量%、好ましくは約0.02~約20重量%の範囲で用いる。

0.01重量%未満ではメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂の物性の改善効果が小さい。20重量%を越えると反応時に、ゲル化が起こり易

(14)

くなる。

ポリエステルエラストマーに変性剤を反応させる方法は、特に限定されないが、得られる変性ポリエステルエラストマー中にゲルなどの好ましくない成分が含まれないようにすることが望ましい。具体的には、例えば、上記ポリエステルエラストマー、変性剤、及びラジカル発生剤を配合し、溶融混練することにより反応が起こり、変性ポリエステルエラストマーが得られる。ラジカル発生剤としては、公知の有機過酸化化合物又はジアゾ化合物が用いられ得る。具体的には、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等を例示することができる。ラジカル発生剤の使用量は、ポリエステルエラストマーに対して0.05重量%以上、好ましくは0.1～1.5重量%である。

本発明により内層を構成する樹脂組成物に於

(15)

も添加し得る。上記混合には、従来公知の装置を用いることができる。例えば、攪拌翼付き反応装置、一軸或いは二軸スクリーウ押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ミキシングロール等の混練装置を、単独或いは組み合わせて使用することができる。加熱混合の温度はメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂(A)及び変性ポリエステルエラストマー(B)の融点以上とすることが好ましい。

また本発明による積層構造管状体の外層に用いるポリエステルエラストマーとしては内層を構成する樹脂組成物に用いたポリエステルエラストマーと同様なものが挙げられ、変性又は変性していないものどちらも用いられる。

メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂(A)と不飽和カルボン酸及びその誘導体から選ばれる変性剤をグラフト反応させて得られる変性ポリエステルエラストマー(B)とを加熱下に混合することにより、上記グラフト反応したカルボン酸及び/又はその誘導体とメタキシリレン基含有ポ

(17)

いてはメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂(A)と変性ポリエステルエラストマー(B)との重量比(A)/(B)を95/5～5/95とするのが好ましく、更に好ましくは(A)/(B)を90/10～10/90とするのが良い。変性ポリエステルエラストマー(B)の重量比が5より小さくなると、即ちポリアミド樹脂(A)の重量比が95より大となると耐衝撃性、柔軟性等が改善されない。変性ポリエステルエラストマー(B)の重量比が95より大きくなると、即ちポリアミド樹脂(A)の重量比が5より小さくなると耐水性などが低下する。

本発明により内層を構成する樹脂組成物には、更に他の添加剤を含有させてもよい。使用できる添加剤としては、例えば着色剤、安定剤、無機充填剤、有機充填剤、繊維状強化剤、及びその他の各種助剤が挙げられる。

通常、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂(A)と変性ポリエステルエラストマー(B)とは、加熱下で混合し、上記添加剤は、混合の初期段階、途中の段階、或いは最終段階のいずれに於いて

(16)

リアミド樹脂のアミノ末端基とが一部反応するものと推測される。この反応によつて、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂と変性ポリエステルエラストマーとの均一相溶分散が促進されるものと推測され、このようにして内層に用いる樹脂組成物はメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂(A)の優れた特性を保持したまま、柔軟性や耐衝撃性等を付加することができる。

また外層にポリエステルエラストマーを用いることにより得られる管状体の内層と外層との接着性が向上し、得られた管状体を屈曲させても内層と外層との剝離が起きない。

本発明の積層構造管状体の製造は、例えば、同心円状に配した1対のチューブダイのそれぞれに押出し機を接続し、共押出法により行なう。このとき、管状体の内層を形成するためのダイにはメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂のペレットと上記のようにあらかじめ製造した変性ポリエステルエラストマーのペレットを供給し混合する方法、メタキシリレン基含有ポリアミ

(18)

ド樹脂と変性ポリエステルエラストマーをあらかじめ混練してペレット化したものを使用する方法、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂、ポリエステルエラストマー（変性されていない）、変性剤およびラジカル発性剤を押出し機に仕込み、熔融混練することにより、変性ポリエステルエラストマーを形成すると同時にメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂と混合する方法などがある。尚所望により他の添加剤を同時に仕込んで熔融混練することができる。

外層を形成するためのダイにはポリエステルエラストマー及び所望により添加剤を仕込んで熔融混練する。内層および外層を形成するためのダイは必要に応じて2機以上を連結してもよい。

本発明の積層構造管状体の内層の厚みは、0.01 mm以上1.0 mm以下が好ましい。内層の厚みが0.01 mm未満であるとガスバリア性に欠けることがあり、1.0 mmを越えると得られる管状体が柔軟性に欠ける。

(19)

られた相対粘度2.12の共重合体（以下Co-Mと称する）

を用いた。これらの樹脂は100℃で16時間真空乾燥して使用した。

ポリエステルエラストマーとして：

① ポリテトラメチレングリコールとポリテトラメチレンテレフタレートとのポリエーテル-ポリエステルエラストマー（東洋紡績社製ベルブレンP150B）、又は

② ポリカプロラクトンとポリテトラメチレンテレフタレートとのポリエステル型ブロック共重合体（東洋紡績社製ベルブレンS-1000）を用いた。

製造例

変性ポリエステルエラストマーの製造：

前記①又は②の無水マレイン酸変性した変性ポリエステルエラストマー（それぞれ①-1及び②-1とする）を、次のようにして合成した。

①又は②を100重量部、無水マレイン酸0.5重量部、ジクミールパーオキサイド0.3重

(21)

このように、本発明の積層構造管状体はメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂(A)が内層に含有されるため、アロンガス特にフロン22の透過性が小さく、劣化も起こさず、しかも耐油性、耐熱性にも優れている。しかも外層はポリエステルエラストマーである為柔軟性に富み、内層と外層の接着性が良好である。このような積層構造管状体は自動車用のエアコンディショナーの冷媒用のチューブ、ホース、ガソリン供給用チューブ、ホースなど多くの分野に利用され得る。

〔実施例〕

本発明を実施例について以下に説明する。

下記実施例ではメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂として：

(1) 相対粘度2.20（98%硫酸中；1g/100ml、25℃）のポリメタキシリレンアジバミド（以下MXD-6と称する）、又は

(2) メタキシリレンアジバミド90重量%及びε-カプロラクトム10重量%を反応させて得

(20)

量部をミキサーで均一に混合した。この混合物を30mm二軸押出機に供給し、シリンダー温度200～230で、無水マレイン酸変性反応を行つた。このようにして得られた反応生成物を、80℃にて12時間真空乾燥機で乾燥してそれぞれの変性ポリエステルエラストマー①-1及び②-1を得た。

実施例 1～6

(A) 上記のメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂（MXD-6）又は（Co-M）と、製造例で得た変性ポリエステルエラストマー①-1又は②-1を、第1表に組成物1～6として示す比率でドライブレンドした後、直径30mmの二軸押出機を用いてペレットを製造した。そのときのシリンダー温度は、MXD-6の場合には260℃、Co-Mの場合には240℃である得られたペレットは、70℃にて16時間真空乾燥し、内層用の材料とした。

外層用のポリエステルエラストマーには前記①又は②のポリエステルエラストマーを変性せ

(22)

ずそのまま用いた。

(B) 積層構造管状体の製造：

同心円状に配した1対のチューブダイの内層側に押出し機(I) (直径30mm) そして外層側に押出し機(II) (直径30mm) をそれぞれ接続した。

押出し機(I)には内層を構成する前述したメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂及び変性ポリエステルエラストマーのペレットを、そして押出し機(II)にはポリエステルエラストマーのペレットを仕込んだ。押出し機(I)のシリンダー温度を240～260℃、押出し機(II)のそれを220℃とし、共押出を行ない、バキュームボツクスサイジング法により、内径10mm、外径12mmで第2表に示す構成の内層および外層を有する管状体を得た。

(C) 積層構造管状体の評価：

前記(B)項に記載した如くして得られた管状体を用いて下記の関係からたわみ量 δ を測定し、曲げ剛性EIより

$$(23)$$

の透過率 ($g/m/72$ 時間) により求めた。その結果を第2表に示す。

第 1 表

内層用樹脂組成物

	ポリアミド樹脂			ポリエステルエラストマー		
	MXD-6	Co-M	ナイロン	変性①-1	変性②-1	未変性
組成物1	60			40		
" 2	60				40	
" 3	40			60		
" 4		60		40		
" 5		60			40	
" 6		40		60		
比較組成物7			60	40		
" 8			60	40		
" 9	60					40

比較組成物7においては相対粘度2.53のナイロン6を、又組成物8においては相対粘度2.51のナイロン6, 6を用いそれぞれ二軸押出し機での混練り時にはシリンダー温度240

$$(25)$$

$$EI = \frac{W \delta^3}{3 \delta}$$

$$\left(\begin{array}{l} \delta ; \text{たわみ量 (cm)}、E = \text{弾性率 (kg/cm}^2\text{)}、 \\ W ; \text{荷重 (kg)}、I = \text{断面2次モーメント、} \\ \delta ; \text{はりのスパン (cm)} \end{array} \right)$$

弾性率Eを求め柔軟性を表わした。

さらに屈曲させたときの内層と外層との層間界面を観察し、剝離の有無を調べた。剝離のないもの○、あるものを×で示す。その結果を第2表に示す。

次に、前記(B)項に記載した如くして得られた新たな管状体80cmを準備し、日本冷凍空調工業会規格の自動車冷房装置用ホース (JRA 2001-1976) の項のホースアセンブリのフロンガス透過試験 (高圧) を準用し、フロン22の透過性を試験した。上記管状体にフロン22を封入し、100℃の空気恒温槽に96時間放置し、放置前後の重量差を算出し、ガス

$$(24)$$

℃及び270℃で行ない管状体の調製での押出し機のシリンダー温度も同じ温度で行なった。その他についてはメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂と同じ様に行なった。

比較例 1～3

内層にメタキシリレン基を含有しないナイロン6 (比較組成物7) 又はナイロン6, 6 (比較組成物8) を用いて第2表に示す構成の内、外層を有する管状体を得た。

比較例 4～5

内層に変性ポリエステルエラストマーを含有しないMXD-6又はナイロン6をそのまま用いて第2表に示す構成の管状体を得た。

比較例 6

未変性のポリエステルエラストマーのみでなる単層の管状体を製造した。これら比較例の管状体は実施例1～6と同様に試験を行ない、その結果を第2表に示す。

比較例 7

実施例1における変性ポリエステルエラスト

$$(26)$$

マーの代りに第1表の比較組成物9に示す如く未変性エラストマーを使用し、内層を構成し、同様に管状体を製造した。

第 2 表

	内 層	外 層	柔軟性 (kg・cm)	界面 剝離	フロンガス(R-22) 透過率 g/m ² /72時間
	材 料	材 料	厚さ(mm)	厚さ(mm)	
実施例1	組成物1	①	0.3	0.7	1.9
2	2	②	0.3	0.7	1.9
3	3	③	0.3	0.7	2.5
4	3	④	0.3	0.7	2.6
5	3	⑤	0.5	0.5	1.5
6	4	⑥	0.3	0.7	2.6
7	5	⑦	0.3	0.7	2.8
8	6	⑧	0.5	0.5	1.7
比較例1	比較組成物7	①	0.3	0.7	50以上
2	"	①	0.5	0.5	"
3	"	①	0.3	0.7	"
4	MD-6	—	1.0	—	0.1
5	ナイロン6	—	1.0	—	50以上
6	—	①	—	1.0	"
7	比較組成物9	①	0.3	0.7	"

(27)

(28)

第2表より、本発明の積層構造管状体はフロン22の透過率が非常に低く、しかも柔軟性に富み、屈曲させても樹脂層間の剝離が認められないことがわかる。これに対して内層にメタキシリレン基を含まないナイロン6、ナイロン6,6を用いたもの(比較例1~3)については柔軟性、界面剝離は認められないがフロン22の透過率は非常に高くなっている。また比較例4はフロン22の透過率は小さく優れているが柔軟性は不足している。同様に比較例5は柔軟性、フロン22の透過率についても満足できるものが得られない。比較例6は柔軟性は優れているが、フロン22の透過率は高くなりこのままでは使用できない。比較例7においては内層樹脂中での相分離がみられると同時に層間での剝離もみられる、このためフロン22の透過率も上昇する。また内層樹脂の粘度が低く管状体も製造し難かった。

〔発明の効果〕

本発明の積層構造管状体はこのようにフロン

(29)

ガス透過性が極めて低く耐薬品性、耐熱性および耐油性に優れ、しかも加工の容易な柔軟性を有する積層構造管状体が提供される。本発明の積層構造管状体は自動車用のエアコンディショナーの冷媒用のホース、ガソリン供給用チューブ、ホース類、家庭用冷蔵庫のホースなど多くの分野に利用できる。

特許出願人 東洋紡績株式会社

代理人 安達光雄

同 安達智

(30)